

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-333552

(43)Date of publication of application : 20.11.1992

(51)Int.Cl.

C23C 2/06
C23C 2/02
C23C 2/28
C23C 2/40
// C22C 18/04

(21)Application number : 03-130226

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 07.05.1991

(72)Inventor : NISHIMURA KAZUMI
ODAJIMA TOSHIO
ODA MASAHIKO
YAMADA TERUAKI

(54) PRODUCTION OF HIGH TENSILE STRENGTH GALVANNEALED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To remarkably improve the galvannealing properties of a high tensile strength steel sheet contg. Si and P having a use for automobiles, its alloying properties and the plating adhesion in its worked part after alloying.

CONSTITUTION: This is a method for manufacturing a high tensile strength galvannealed steel sheet excellent in plating adhesion in its worked part having features that an Ni preplated layer is applied on a high tensile strength steel sheet contg. one or two kinds of 0.2 to 0.5% Si and 0.03 to 0.2% P by 0.2 to 2g/m². After that, it is immediately subjected to rapid heating in a nonoxidizing atmosphere to 430 to 500° C sheet temp. at ≥30° C/s temp. rising rate, is subsequently subjected to hot-dip plating in a Zn plating bath contg. 0.05 to 0.25% Al, is subjected to wiping, is thereafter immediately subjected to rapid temp. rising to 470 to 550° C at ≥20° C/s temp. rising rate and is subjected to alloying heating treatment in the above temp. range for 10 to 40sec.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-333552

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	2/06	9270-4K		
	2/02	9270-4K		
	2/28	9270-4K		
	2/40			
// C 2 2 C	18/04	8825-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-130226	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月7日	(72) 発明者	西村 一実 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本 製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(72) 発明者	小田島 壽男 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本 製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(72) 発明者	織田 昌彦 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本 製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 椎名 彊 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、自動車用途のS i、Pを含有する高張力鋼板の溶融亜鉛めっき性、合金化性、合金化後の加工部のめっき密着性を飛躍的に向上させることを目的とする高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【構成】 0.2~0.5%のS i、0.03~0.2%のPの1種又は2種を含有する高張力鋼板にN iプレめっき層を0.2~2g/m²めっきし、直ちに非酸化性雰囲気中で板温430~500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちA l 0.05~0.25%含有するZ nめっき浴中で溶融めっきし、ワイピング後直ちに20℃/s以上の昇温速度で470~550℃に急速昇温し、同温度範囲で10~40秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする加工部のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.2～0.5%のSi、0.03～0.2%のPの1種又は2種を含有する高張力鋼板にNiプレめっき層を0.2～2g/m²めっきし、直ちに非酸化性雰囲気中で板温430～500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちAl 0.05～0.25%含有するZnめっき浴中で溶融めっきし、ワイピング後、直ちに20℃/s以上の昇温速度で470～550℃に急速昇温し、同温度範囲で10～40秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする加工部のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融Znめっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、自動車の軽量化対策の一環として、ボディの内板あるいは下回り部品、足回り部品等への35～60kg/mm²クラスの高張力鋼板適用への期待が高まりつつある。これらの鋼板には、耐食性の観点から、溶融Znめっきを施すか、あるいは溶融Znめっき後合金化処理した合金化溶融Znめっきを施して使用される必要があるが同鋼板のうちの一つには0.2～0.5%のSi、0.03～0.2%のPの1種又は2種を含有するものがあり、従来のゼンジマータイプの溶融Znめっき法においては、めっき前の焼鈍工程等において、鋼板表面にSiが濃縮したり、鋼板表面が酸化膜を有しやすいためめっきを生じたり、また、P、Siにより粒界が強化されやすく合金化が進行しにくいことやめっき層中の合金層が局部的に異常発達するなどの問題があり、未だ実用化されていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これに対して、本発明者らが特願平02-271956号で提案中のブレNiめっき、急速低温加熱を利用した合金化溶融Znめっき法は、優れた方法であり、通常の鋼板は勿論のこと、0.2～0.5%のSi、0.05～0.2%のPの1種または2種を含有する本高張力鋼板に適用した場合にも溶融Znめっき性は大幅に改善され、合金化溶融Znめっき化も促進されるが、合金化条件は、従来の方法とほぼ同等であったため、合金化の昇温過程においてSiおよびPの粒界あるいはめっき層-地鉄界面への拡散が起こりやすく、部分的な合金化不足、不規則な界面合金層の異常発達等により、特に加工が厳しい場合においてはめっき密着性が阻害されるため、この鋼種に関しては、さらに、改良の余地を残していた。そこで、本発明者らは、その後、種々検討を続けたところ、本組成範囲の高張力鋼板にブレNiめっきを施しそれを急速で低温加熱することに加えて、溶融Znめっきを行った後のワ

イピング直上で20℃/s以上の昇温速度で急速に合金化温度まで昇温し、合金化処理することにより合金化速度を著しく向上させ均一な合金層を有する加工性に優れた合金化溶融Znめっき鋼板を得ることに成功した。本発明は上記のように高張力鋼板を用いた加工部のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融Znめっき鋼板の製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、0.2～0.5%のSi、0.03～0.2%のPの1種又は2種を含有する高張力鋼板の表面にNiめっきを施し、O₂ 60ppmのH₂ 3%+N₂雰囲気中で30℃/s以上の昇温速度で450℃まで急速低温加熱を行い溶融Znめっきを施し、ワイピング後、10～100℃/sの昇温速度範囲で450～550℃に昇温し、同温度範囲で合金化処理を行って合金化溶融めっき鋼板を作成し、その性能および構造も調査した。その結果、昇温速度20℃/s以上で合金化温度に加熱し合金化処理を施した場合に外観、めっき層組織共に均一であり、めっき密着性も一段と向上することを見出し下記の本発明を完成したものである。即ち、0.2～0.5%のSi、0.03～0.2%のPの1種または2種を含有する高張力鋼板にNiプレめっき層を0.2～2g/m²めっきし、直ちに非酸化性雰囲気中で板温430～500℃に30℃/s以上の昇温速度で急速加熱を行ったのちAlを0.05～0.25%含有するZnめっき浴中で溶融めっきし、ワイピング後、直ちに20℃/s以上の昇温速度で470～550℃に昇温し、同温度範囲で10～40秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする加工部のめっき密着性に優れた高張力合金化溶融Znめっき鋼板の製造方法。本発明で言う非酸化性雰囲気とは、無酸化雰囲気（例えばH₂ 3%+N₂、O₂数10ppm）、あるいは、還元雰囲気（例えばH₂ 15%+N₂）のことである。

【0005】以下、図面を用いて本発明について詳細に説明する。図1は、合金化の昇温速度と合金化度の関係を示した図、図2は、合金化昇温速度と加工部のめっき密着性の関係を示した図である。原板として、Pを0.07%含有する高張力鋼板（板厚0.8mm）を用いた。ブレNiめっきを0.5g/m²施した後、O₂ 60ppmのH₂ 3%+N₂雰囲気中で板温450℃まで70℃/secの昇温速度で加熱を行った後、Al 0.15%含有する450℃のZnめっき浴中で3秒間溶融めっきし、ワイピング直上で昇温速度を変化させて500℃まで加熱し同温度で15秒合金化加熱処理を行って合金化溶融Znめっき鋼板を作成した。合金化度は、外観およびめっき層中のFe含有率でそれぞれ3ランク評価した。Bランク以上を合格とした。また、加工部のめっき密着性（耐パウダリング性）は、同鋼板を25mmのカップ絞り成形後、テープテストを行い、その黒化度に

より5点法で評価した。また、比較のために、ブレN1 *る。
めっきなしの場合も示した。各評価基準は次の通りであ *

(1) 溶融めっき性、合金化度

評点	溶融めっき性(不めっき)	合金化度	
		外 観	合金化Fe%
A	完全無し	均一	10~12%
B	一部あり	ほぼ均一	8~9%
C	あり	不均一	8%未満

(2) 合金化処理後の加工部のめっき密着性

評価 テーブルテスト黒化度
(%)

5.....0~10
4.....10~20未満
3.....20~30未満
2.....30~40未満
1.....40以上

(*評価3以上が合格)

【0006】図1より、ブレN1めっきと急速低温加熱法で溶融めっきを施したのち合金化処理した場合には、ブレN1めっき無しの比較法よりもめっき性、合金化度共に良好であるが、そのうちでも合金化の昇温速度が20℃/s以上の場合に溶融めっき性がさらに良好となり、合金化も均一になることは明白である。また、図2より、昇温速度が20℃/s以上の場合において加工部のめっき密着性が優れることも明らかである。さらに、合金化の昇温速度がたとえ同程度であってもブレN1め 30
っき無しの場合にはめっき密着性が極めて劣ることもわかる。この結果は、Pが0.03~0.2%の範囲で変化しても、また、Si 0.2~0.5%の場合も同様であった。また、図3に溶融めっき前のブレN1めっきの加熱速度と合金化処理後の加工部のめっき密着性の関係を示す。図3は、Si 0.3% (板厚2mm) の高張力鋼板にN1めっき層を0.5g/m²めっき後、O₂ 60ppmのH₂ 3%+N₂の雰囲気中で板温450℃まで昇温速度を変化させて加熱したのち、Al 0.15%含有する450℃のZnめっき浴中で3秒間溶融めっき 40
し、ワイピング直上で30℃/sの昇温速度で500℃に昇温し15秒合金化加熱処理を行って、合金化溶融Znめっき鋼板を作成し、加工部のめっき密着性を調査した結果を示した。本発明のN1めっき後の昇温速度範囲30℃/sec以上で急速加熱を行った場合に、めっき密着性が良好であることは図3から明白である。昇温速度が30℃/sec未満の場合には、密着性が劣化する。この結果は、Si 0.2~0.5%の範囲で変化しても同様であった。さらに、P 0.03~0.2%の範囲でも同様の結果であった。さらに、Si、Pを複 50

合で含有する高張力鋼板についても同様に合金化の昇温速度およびブレN1めっき後の加熱速度の影響を調べたところ、同様な結果が得られた。以上の結果は、Znめっき浴のみの場合について説明したが、さらにめっき浴中に合金元素としてN1、Sb、Pbを単独あるいは複合で0.2%以下微量に含有した溶融Znめっき浴の場合も結果は同様であった。これらの結果より、本発明においては、合金化温度への昇温速度が急速であること、および溶融Znめっき前の前処理としてのブレN1め 30
っき後の加熱温度が低温で昇温速度が速いことが、外観、加工部のめっき密着性の優れた合金化溶融Znめっき鋼板を製造する上での大きなポイントである。なお、N1めっき後の前処理加熱時および合金化時の急速加熱の方法については特に限定しないが、鋼板を直接通電加熱する方法、誘導加熱方式など種々の方法が適用できる。

【0007】ブレN1めっき層を施す場合において、ブレN1めっき付着量を0.2g/m²以上としたのは、これ以上でN1による溶融Znめっき性、合金化反応の向上効果が認められたためである。また、0.2g/m²未満では、N1無しの場合とほぼ同等である。上限を2g/m²としたのは、これを超えると地鉄の合金化が進みにくくめっき層中にN1含有率が高くなりすぎるためである。また、浴中Al量の下限を0.05%としたのは、これ未満だと合金化処理時において、合金化が進み過ぎ、地鉄界面にΓ相が生成しすぎ、合金層のめっき密着性、加工部の耐赤錆性が向上しないためである。また、浴中Alの上限を0.25%としたのはAlが0.25%を超えると、めっき時においてNi-Al-Zn 50
以外にFe-Al-Zn系バリヤー層が形成され易く、

5

合金化処理時において合金化が進まないためである。合金化処理温度は470～550℃が最適である。470℃未満では合金化が進みにくく、550℃を超えると合金化が進みすぎ、地鉄界面にΓ相が発達しやすくなり、めっき密着性が劣化する。合金化時間については、合金化温度とのバランスで決まるが、10～40秒の範囲が適当である。10秒未満では合金化が進みにくく40秒を超えると合金化が進みすぎ、Γ相が発達しやすくなり、めっき密着性が劣化する。めっき付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から、10g/m²以上、加工性の観点からすると150g/m²以下であることが望ましい。なお、浴温については、Zn浴であっても、Znに微量に合金元素を含有した場合であっても、通常の430～500℃の条件が使用できる。下地の高張力鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板ともに使用できる。

【0008】

【作用】このように0.2～0.5%のSi、0.03～0.2%のPの1種または2種を含有する高張力鋼板の合金化過程において、合金化の昇温速度の影響が大である理由については、未だ明白ではないが、合金化昇温速度が速いとSi及びPの地鉄表面（めっき層—地鉄界面）への表面拡散が小であること、表面酸化も小であり、めっき層の合金化が進みやすいことが原因と考えられる。また、合金層の成長挙動にも合金化時の昇温速度が大きく影響し、昇温速度が速いと昇温過程の低温で発生しやすい相が成長しにくく、また、地鉄界面の脆い相であるΓ相の成長が抑制され、合金化溶解Znめっき相として最適な性能を示すδ₁相主体の相が成長しやすいことも加工後の密着性の向上に寄与しているものと思われる。また、前処理段階でのNiプレめっき及び急速低温加熱の効果については、本発明者らが、先に出願した特願平02-271956号でも説明したが、Niめっきにより、めっき反応の活性点が均一に分布するようになり、均一に合金化反応が進みやすくなるものと思われる。

【0009】ブレNiめっき後の急速低温加熱の意義については、本発明の製造方法で得られためっき層の構造を解析した結果から推定すると次のように考えられる。本発明範囲のNiプレめっき後の前処理加熱板温および昇温速度の場合には、加熱時において、ブレNi層の地鉄中への拡散は殆ど見られないのに対して、従来のゼンジマータイプの加熱温度700～800℃、昇温速度20℃/s以下の場合においては加熱時においてNiがほとんど地鉄中に拡散しFe-Niの固溶体層に変化する。また、本発明の加熱条件下では、Ni表面は極めて酸化されにくい状態に保たれている。すなわち、Niが非常に活性な状態で保持されているために溶解Znめっき反応および合金化反応が進行しやすい。この加熱時におけるNiの状態の相違が、その後の溶解めっきおよび

6

合金化処理時において、めっき層構成の差異を引き起こしているらしいことが判明した。もう一方の原因は、前述の合金化昇温時と同様にNiめっき後の急速低温加熱のために、地鉄中のSi、Pの表面拡散、および酸化が起こりにくいことが考えられる。即ち、本発明法は、Niプレめっきと急速低温加熱処理、および合金化時の急速加熱が、それぞれ作用しあって、優れた密着性が得られる。

【0010】本発明法で製造した合金化溶解Znめっき鋼板のめっき層中にはZn、Fe、Ni、Alが比較的均一に分布しており、Zn-Ni-Al-Fe系4元系合金層よりなる構造を呈していた。また、地鉄界面のΓ相も0.8μm以内に薄く抑制されていた。詳細は未だ明らかではないが、Γ相の成長が抑制され、加工部のめっき密着性が向上したのは、加熱時にそのまま残在しているブレNi層が溶解めっき時において、Ni-Al-Zn系のバリヤー層を形成していることが認められたことから、それが、合金化処理の段階においてΓ相成長のバリヤーとなることが考えられる。また、前述した通り、合金化時の昇温速度が20℃/s以上と速いことが、鋼中のSi、Pのめっき層—鋼板界面への拡散および表面酸化を抑制し、発生する合金層もδ₁相主体の相であることが、Niの効果と共に作用したものと思われる。一方、本発明における前処理段階での急速低温加熱は、原板の材質面からも従来のゼンジマータイプの低速高温加熱に比較して有利である。例えば、P添加Alキルド高張力鋼板等においては、急速低温加熱によって、固溶C量を低くできるため、時効硬化等の材質面の劣化を抑制可能である。

【0011】

【実施例】表1に本発明に用いた高張力鋼板の組成を示す。表2が本発明の製造方法および得られた試料の実施例である。*印が本発明以外の製造法で作成された比較材である。ブレNiめっきは、硫酸酸性浴中で電気めっきで行い、昇温速度を変化させて前処理加熱（雰囲気O₂ 60ppm、H₂ 3%+N₂一定）をおこなった。いずれも、浴温450℃、3secで溶解めっきを行い、ワイピングした後、直ちに昇温速度を変化させて加熱し、合金化処理を行い、種々のめっき層組成よりなる試料を作製した。めっき付着量は60g/m²とした。溶解Znめっき性、合金化溶解Znめっき外観、加工部のめっき密着性の評価は前述の試験法、評価基準に従って評価した。No. 1～25に示す通り、Niプレめっきを0.2～2g/m²施し、加熱板温430～500℃に昇温速度30℃/sec以上で加熱後、浴中A-1 0.05～0.25%のめっき浴で溶解めっきし、ワイピング直上で20℃/s以上の昇温速度で合金化温度まで加熱し、合金化温度470～550℃で10～40秒で合金化処理した本発明の製造めっき鋼板は、溶解Znめっき性、合金化度および加工部のめっき密着性に優れる。

これに比較して、Ni プレめっきなしの場合 (No. 3
8) を含めて、プレNiめっき層の付着量、加熱板温、
昇温速度、浴中A1、合金化の昇温速度、合金化温度、
時間条件が本発明範囲を逸脱する場合 (No. 26~3
8)、溶融めっき性、合金化度、加工部のめっき密着性*

*が劣る。さらに、No. 39~41は、めっき浴中に他
の合金元素を微量に含有する場合であり、この場合にも
優れた性能を示した。

【0012】

【表1】

表1 供試鋼板

(wt%)

鋼種 No.	板厚 mm	C	Si	Mn	P	S	S.Al	Ti
1	2.0	0.14	0.3	1.36	0.02	0.001	0.03	0.002
2	2.0	0.14	0.5	1.36	0.02	0.001	0.03	0.002
3	0.8	0.003	0.003	0.15	0.07	0.01	0.05	0.005
4	1.0	0.14	0.3	1.36	0.07	0.001	0.03	0.002

【0013】

【表2A】

表2A (*印が比較材)

使用 鋼種 No.	Niめ っき μm	加熱条件			溶融め っき性		合金化処理条件			溶つ 融き μm	合 金 化 度	加 工 部 の 密 着 性
		昇温 速度 ℃/分	加熱 板温 ℃	保持 時間 分	浴中 Al %	他の 元素	昇温 速度 ℃/分	合金化 温度 ℃	時間 温度 sec			
1	0.2	70	450	0	0.15		30	500	15	B	A	4
2	0.3									A	A	5
3	0.5									A	A	5
4	0.8									A	A	5
5	1.2									A	A	5
6	2.0									A	A	4
7	0.5	30	450	0	0.15		40	500	15	B	A	3
8		50								A	A	5
9		80								A	A	5
10	0.5	70	430		0.15		40	500	15	B	A	4
11			480							A	A	5
12			500							B	A	4
13	0.5	70	450		0.05					A	A	3
14					0.1					A	A	4
15					0.2					A	A	5
16					0.25					A	B	5
17	0.5	70	450	0	0.15		50	500	20	A	A	5
18	0.5	70	450	0	0.15		20	500	15	A	A	3
19							30			A	A	5
20							100			A	A	5

【0014】

【表2B】

表2B (*印が比較材)

No.	使用鋼種	めっき	加熱条件			溶融めっき性		合金化処理条件			溶融めっき性	合金化度	加工部の密着性
			昇温速度 ℃/分	加熱板温度 ℃	保持時間 分	溶融Al %	他の元素	昇温速度 ℃/分	合金化温度 ℃	時間 sec			
21	1	0.5	70	450	0	0.15		40	470	40	A	B	5
22	"	"	"	"	"	"		"	480	30	A	A	5
23	"	"	"	"	"	"		"	520	12	A	A	5
24	"	"	"	"	"	"		"	550	10	A	A	4
25	4	0.5	70	450	0	0.15		40	500	20	A	A	5
*26	1	0.1	"	"	"	"		"	"	15	C	B	2
*27	"	2.2	"	"	"	"		"	"	"	A	A	2
*28	"	0.5	20	"	"	"		"	"	"	C	A	2
*29	"	0.5	70	420	"	"		"	"	"	C	A	2
*30	"	"	"	520	"	"		"	"	"	A	A	2
*31	"	"	"	450	"	0.04		"	"	"	A	A	2
*32	"	"	"	"	"	0.27		"	"	"	A	C	5
*33	"	"	"	"	"	0.15		15	"	"	A	A	2
*34	"	"	"	"	"	"		40	450	40	A	C	4
*35	"	"	"	"	"	"		"	560	15	A	A	2
*36	"	"	"	"	"	"		"	500	5	A	C	4
*37	"	"	"	"	"	"		"	"	45	A	A	2
*38	"	無	"	"	"	"		"	"	15	C	C	1
39	"	0.5	"	"	"	"	Sb 0.15	"	"	"	A	A	5
40	"	"	"	"	"	"	Pb 0.15	"	"	"	A	A	5
41	"	"	"	"	"	"	Al 0.03	"	"	"	A	A	5

【0015】

【発明の効果】 以上のように、本発明の製造方法によれば高張力鋼板を用いた合金化溶融Znめっき鋼板としては従来にない溶融めっき性、合金化度、加工部のめっき密着性等の性能が得られることから、その工業的意義は極めて大きい。

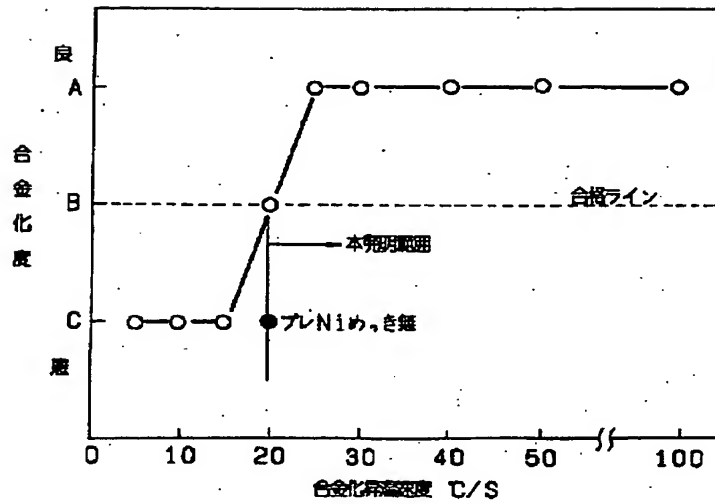
【図面の簡単な説明】

【図1】 合金化の昇温速度と合金化度の関係を示した図、

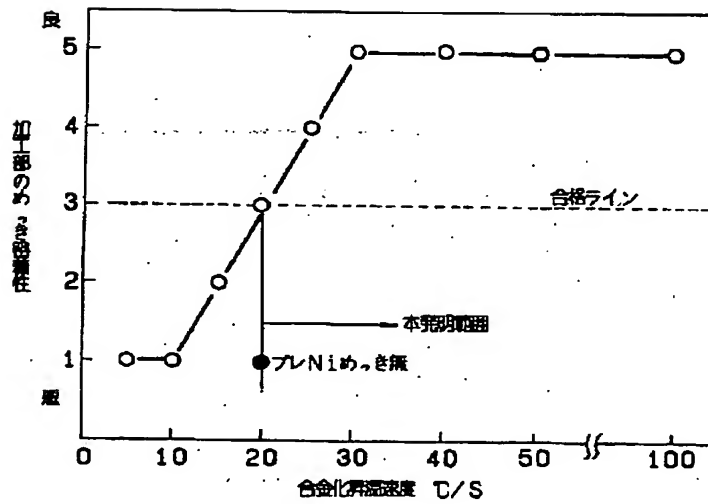
【図2】 合金化昇温速度と加工部のめっき密着性の関係を示した図、

【図3】 溶融めっき前のプレNiめっき鋼板の加熱速度と合金化処理後のめっき密着性の関係を示した図である。

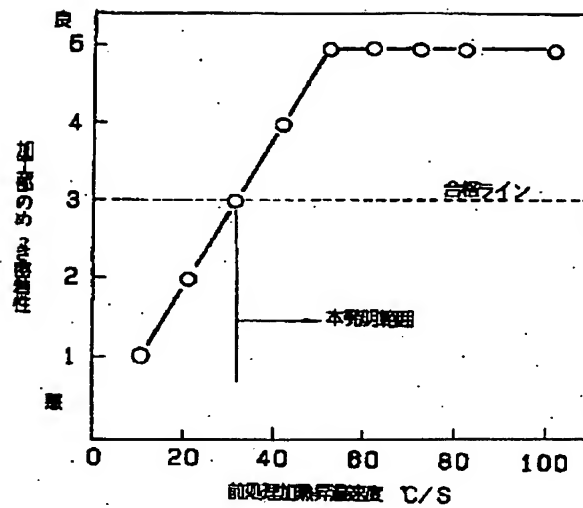
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 輝昭
 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本
 製鐵株式会社広畑製鐵所内